

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019218

International filing date: 22 December 2004 (22.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-432031
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 24 February 2005 (24.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

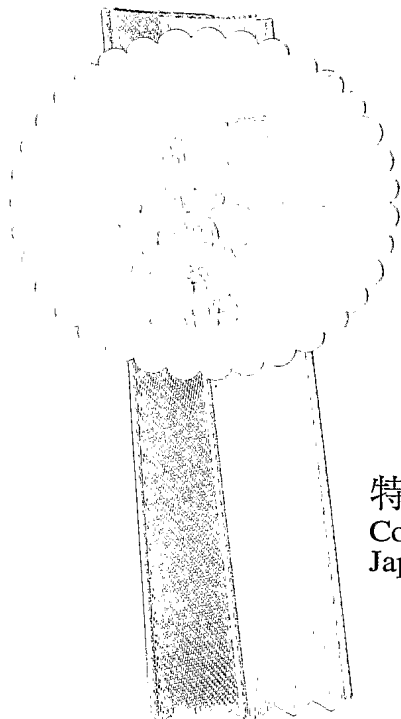
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 2 月 2 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 4 3 2 0 3 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 4 3 2 0 3 1]

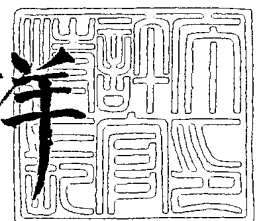
出 願 人 株 式 会 社 ブ リ デ ス ト ン
Applicant(s):



特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

2 0 0 5 年 2 月 1 0 日

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P248029
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 H01M 6/18
H01M 10/40
【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内
【氏名】 大月 正珠
【発明者】
【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社 ブリヂストン 技
術センター内
【氏名】 荻野 隆夫
【特許出願人】
【識別番号】 000005278
【氏名又は名称】 株式会社 ブリヂストン
【代理人】
【識別番号】 100072051
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉村 興作
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 074997
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9712186

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒とポリマーと支持塩とを含むポリマー電池用電解質において、

更に、それぞれの前記非プロトン性有機溶媒に対して、該非プロトン性有機溶媒との沸点の差が25℃以下で且つ分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物をそれぞれ含有することを特徴とするポリマー電池用電解質。

【請求項 2】

前記分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物がリン-窒素間二重結合を有することを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項 3】

前記分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物がホスファゼン化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項 4】

前記非プロトン性有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びメチルフォルメートからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の電解質と、正極と、負極とを備えたポリマー電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリマー電池用電解質及びそれを備えたポリマー電池

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、ポリマー電池用電解質及びそれを備えたポリマー電池に関し、特に非常時の発火の危険性が大幅に低減されたポリマー電池用電解質に関するものである。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、特に、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の2次電池としては、ニカド電池が主流であった。近年、高電圧・高エネルギー密度という利点を有し、且つ優れた自己放電性を示すことから、ニカド電池に代替するものとして非水電解液2次電池が非常に注目され、種々の開発が試みられて、一部商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液2次電池によって駆動している。これらの非水電解液2次電池には、正極と負極との接触を防止するためにセパレーターが用いられており、該セパレーターとしては電解液中のイオンの移動を妨げないものとして多孔性の薄層フィルム等が用いられている。しかしながら、薄層フィルムは電解液を保持する能力が無いため、薄層フィルムをセパレーターとして用いた電池は液漏れの危険性があった。

【0 0 0 3】

これに対して、近年液漏れの心配の無い電池として電解質にポリマーを用いたポリマー電池が開発されている。該ポリマー電池は、液漏れの心配がないことに加え、フィルム状化が可能で電子機器への組み込み性が良く、スペースの有効利用が可能であるため、近年研究が特に盛んである。該ポリマー電池に用いられる電解質としては、ポリマーにリチウム塩を保持させた真性ポリマー電解質と、ポリマーに有機溶媒を膨潤させたゲル電解質とが知られているが、真性ポリマー電解質にはイオン伝導度がゲル電解質に比べ各段に低いという問題がある。一方、ゲル電解質を用いたポリマー電池には、前述した非水電解液2次電池と同様に、負極材料としてリチウム金属やリチウム合金が使用され、該負極が水及びアルコール等の活性プロトンを含む化合物と激しく反応するため、ゲル電解質に使用される有機溶媒は、エステル化合物及びエーテル化合物等の非プロトン性有機溶媒に限られている。

【0 0 0 4】

しかしながら、上記非プロトン性有機溶媒は、負極活物質のリチウムとの反応性が低いものの、例えば、ポリマー電池の短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、気化・分解してガスを発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火を引き起こしたり、短絡時に生じる火花が引火する等の危険性が高い。

【0 0 0 5】

これに対して、ポリマー電池用電解質にホスファゼン化合物を添加して、電解質に不燃性、難燃性又は自己消火性を付与して、短絡等の非常時にポリマー電池が発火・引火する危険性を大幅に低減したポリマー電池が開発されている（特許文献1参照）。

【0 0 0 6】

【特許文献1】国際公開第03/005478号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 7】

上記ホスファゼン化合物が添加されたポリマー電池用電解質は、発火・引火の危険性が大幅に低減されているものの、短絡等の非常時にポリマー電池の温度が上昇する際に、ホスファゼン化合物が非プロトン性有機溶媒よりも先に気化した場合、残存する非プロトン性有機溶媒が単独で気化・分解してガスを発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火が起こったり、短絡時に生じた火花が非プロトン性有機溶媒に引火する等の危険性を排除することができなくなる。また、非プロトン性有機溶媒がホスファゼン化合物

よりも先に気化した場合、気化した非プロトン性有機溶媒が電池外に漏洩して、引火する危険性がある。

【0008】

そこで、本発明の目的は、ポリマー電池の温度が異常に上昇した際に、電池内に残存する非プロトン性有機溶媒及び気化する等して電池外に漏洩する非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減したポリマー電池用電解質を提供することにある。また、本発明の他の目的は、かかる電解質を備え、温度が異常に上昇しても、電池内及び電池外における発火等の危険性が低減されたポリマー電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ポリマーと共に少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒を含むポリマー電池用電解質において、更に、それぞれの非プロトン性有機溶媒に対応して、沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物をそれぞれ添加することで、電池内に残存する非プロトン性有機溶媒及び気化する等して電池外に漏洩する非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を大幅に低減できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、本発明のポリマー電池用電解質は、少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒とポリマーと支持塩とを含むポリマー電池用電解質において、更に、それぞれの前記非プロトン性有機溶媒に対して、該非プロトン性有機溶媒との沸点の差が25℃以下で且つ分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物をそれぞれ含有することを特徴とする。

【0011】

本発明のポリマー電池用電解質の好適例においては、前記分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物がリン-窒素間二重結合を有する。ここで、分子中にリン及び／又は窒素を有し、リン-窒素間二重結合を有する化合物としては、ホスファゼン化合物が特に好ましい。

【0012】

本発明のポリマー電池用電解質の他の好適例においては、前記非プロトン性有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びメチルフォルメートからなる群から選択される少なくとも一種である。

【0013】

また、本発明のポリマー電池は、上述の電解質と、正極と、負極とを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、ポリマーと共に少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒を含むポリマー電池用電解質に、更に、それぞれの非プロトン性有機溶媒に対応して、沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物をそれぞれ添加することで、電池内に残存する又は電池外に漏洩する非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を大幅に低減したポリマー電池用電解質を提供することができる。また、かかる電解質を備え、温度が異常に上昇しても、電池内及び電池外における発火等の危険性が大幅に低減されたポリマー電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

＜ポリマー電池用電解質＞

以下に、本発明のポリマー電池用電解質を詳細に説明する。本発明のポリマー電池用電解質は、少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒とポリマーと支持塩とを含み、更に、非プロトン性有機溶媒のそれぞれと沸点の差が25℃以下で且つ分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物をそれぞれ含有することを特徴とする。

【0016】

本発明のポリマー電池用電解質において、分子中にリン及び／又は窒素有する化合物は、窒素ガス及び／又はリン酸エステル等を発生し、電解質を不燃性、難燃性又は自己消火性にして、ポリマー電池の発火等の危険性を低減する作用を有する。しかしながら、非プロトン性有機溶媒を含む電解質が、該非プロトン性有機溶媒と沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物を含まない場合、気相及び電解質（ゲル）中のいずれかにおいて非プロトン性有機溶媒とリン及び／又は窒素含有化合物とが共存しない温度範囲が広いと、ポリマー電池の温度が異常に上昇した際に、気化した非プロトン性有機溶媒又は電解質中に残存した非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減することができない。これに対し、本発明のポリマー電池用電解質は、非プロトン性有機溶媒と共に、該非プロトン性有機溶媒と沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物を含み、ポリマー電池の温度が異常に上昇した際に、非プロトン性有機溶媒とリン及び／又は窒素含有化合物が近い温度で気化するため、非プロトン性有機溶媒が電解質中に存在する場合及び気体として存在する場合のいずれにおいても、非プロトン性有機溶媒とリン及び／又は窒素含有化合物が共存し、その結果、電解質の発火・引火の危険性が大幅に低減されている。

【0017】

また、例えば、本発明のポリマー電池用電解質が、低沸点の非プロトン性有機溶媒と高沸点の非プロトン性有機溶媒とを含む場合、低沸点の非プロトン性有機溶媒が気化する温度の近傍で、それに対応するリン及び／又は窒素含有化合物が気化するため、気化した非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減することができる。また、低沸点の非プロトン性有機溶媒と該低沸点の非プロトン性有機溶媒と沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物が気化した後も、高沸点の非プロトン性有機溶媒と共に該高沸点の非プロトン性有機溶媒と沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物が電解質中に存在するため、電解質中に残存する高沸点の非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減することもできる。

【0018】

本発明のポリマー電池用電解質は、少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒を含有する。該非プロトン性有機溶媒は、負極と反応することなく、更には容易に電解質のイオン導電性を向上させることができる。該非プロトン性有機溶媒として、具体的には、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン、メチルフォルメート(MF)等のエステル類、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びメチルフォルメートが好ましい。なお、環状のエステル類は、比誘電率が高く支持塩の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル類及び鎖状のエーテル類は、低粘度であるため、含浸が容易である点で好適である。ここで、上記非プロトン性有機溶媒は、25℃における粘度が10mPa・s(10cP)以下であるのが好ましく、5mPa・s(5cP)以下であるのが更に好ましい。これら非プロトン性有機溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

本発明のポリマー電池用電解質は、支持塩を含有する。該支持塩としては、リチウムイオンのイオン源となる支持塩が好ましい。該支持塩としては、特に制限はないが、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 及び $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩が好適に挙げられる。これら支持塩は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0020】

本発明のポリマー電池用電解質は、ポリマーを含む。該ポリマーとしては、ポリマー電池用電解質に通常用いられるポリマーの総てを用いることができ、具体的には、ポリエチ

レンオキシド、ポリアクリレート、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、エチレンオキシドユニットを含むポリアクリレート等が挙げられる。これらポリマーの中でも、電気的に安定な点で、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等が特に好ましい。これらポリマーは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、上記ポリマーの重量平均分子量 (Mw) は、10万以上が好ましく、500万以上が更に好ましい。ポリマーの重量平均分子量が10万未満であると、強度が弱く、ゲルというよりはむしろゾルに近い状態となることがある。

【0021】

本発明のポリマー電池用電解質において、ポリマー及び支持塩の総量に対するポリマーの量は、80～95質量%が好ましく、90質量%程度が特に好ましい。ポリマーの量が80質量%未満であると、電解質の強度が低下し、95質量%を超えると、電気伝導率の低下を招くことがある。

【0022】

本発明のポリマー電池用電解質は、電解質に含まれる非プロトン性有機溶媒と沸点の差が25℃以下で且つ分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物を含む。電解質に含まれる非プロトン性有機溶媒とリン及び／又は窒素含有化合物の沸点の差が25℃を超えると、非プロトン性有機溶媒が先に気化して、気体の非プロトン性有機溶媒が発火したり、リン及び／又は窒素含有化合物が先に気化して、電解質中に残存する非プロトン性有機溶媒が発火したりする危険性が高い。ここで、非プロトン性有機溶媒の発火の危険性を更に低減する観点から、非プロトン性有機溶媒と分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物との沸点の差が20℃以下であるのが好ましい。なお、本発明のポリマー電池用電解質は、少なくとも非プロトン性有機溶媒の夫々と沸点の差が25℃以下のリン及び／又は窒素含有化合物を夫々含めばよく、その他、沸点の差が25℃を超えるリン及び／又は窒素含有化合物を更に含んでもよい。

【0023】

上記分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物としては、リン酸エステル化合物、ポリリン酸エステル化合物、縮合リン酸エステル化合物等の分子中にリンを有する化合物；トリアジン化合物、グアニジン化合物、ピロリジン化合物等の分子中に窒素を有する化合物；並びに、ホスファゼン化合物、ホスファゼン化合物の異性体、ホスファゼン化合物、及び上記分子中にリンを有する化合物として例示した化合物と分子中に窒素を有する化合物として例示した化合物との複合化合物等の分子中にリン及び窒素を有する化合物が挙げられる。なお、分子中にリン及び窒素を有する化合物は、当然に分子中にリンを有する化合物及び分子中に窒素を有する化合物の一例でもある。上記リン及び／又は窒素含有化合物は、電解質に使用する非プロトン性有機溶媒に応じて適宜選択される。

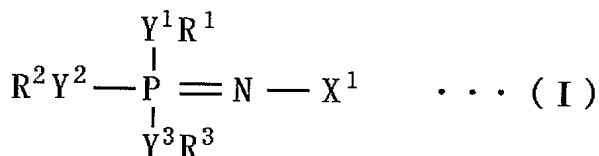
【0024】

上記分子中にリン及び／又は窒素を含む化合物の中でも、ポリマー電池のサイクル特性の観点から、分子中にリン及び窒素を有する化合物が好ましい。また、上記分子中にリン及び窒素を有する化合物の中でも、ポリマー電池の熱安定性の向上及び高温保存特性の向上の観点から、ホスファゼン化合物等のリン-窒素間二重結合を有する化合物が特に好ましい。

【0025】

上記ホスファゼン化合物として、具体的には、下記式(I)で表される鎖状ホスファゼン化合物及び下記式(II)で表される環状ホスファゼン化合物が挙げられる。

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^1 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、夫々独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。)



(式中、 R^4 は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～15を表す。)

【0026】

式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン化合物の中でも、25℃(室温)において液体であるものが好ましい。該液状ホスファゼン化合物の25℃における粘度は、300mPa・s(300cP)以下が好ましく、20mPa・s(20cP)以下が更に好ましく、5mPa・s(5cP)以下が特に好ましい。なお、本発明において粘度は、粘度測定計[R型粘度計 Model RE500-S L、東機産業(株)製]を用い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm及び50rpmの各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50～60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。ホスファゼン化合物の25℃における粘度が300mPa・s(300cP)を超えると、支持塩が溶解し難くなり、ポリマー及び支持塩からなるドライゲル、正極材料、負極材料等への濡れ性が低下して、電解質のイオン導電性が著しく低下し、特に氷点以下等の低温条件下での使用において性能不足となる。また、これらのホスファゼン化合物は、液状であるため、通常の液状電解質と同等の導電性を有し、ポリマー電池の電解質に使用した場合、優れたサイクル特性を示す。

【0027】

式(I)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、ホスファゼン化合物が低粘度となる点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ は、総て同一の種類の置換基でもよく、それらの内の幾つかが異なる種類の置換基でもよい。ここで、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられ、これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基及びメトキシエトキシエトキシ基が好ましく、低粘度・高誘電率の観点から、メトキシ基又はエトキシ基が特に好ましい。また、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、上記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられ、上記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。これら一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素が好適であり、フッ素が最も好ましく、次いで塩素が好ましい。一価の置換基中の水素元素がフッ素で置換されているものは、塩素で置換されているものに比べてポリマー電池のサイクル特性を向上させる効果が大きい傾向がある。

【0028】

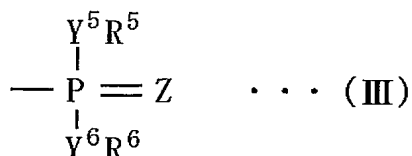
式(I)において、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基の他、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の

少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましく、硫黄及び／又はセレンの元素を含む2価の連結基が特に好ましい。また、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。 $Y^1 \sim Y^3$ は総て同一種類でもよく、幾つかが互いに異なる種類でもよい。

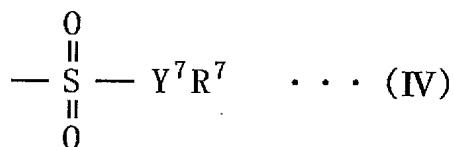
【0029】

式(I)において、 X^1 としては、有害性、環境等への配慮の観点から、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基が好ましい。これらの置換基の内、下記式(III)、式(IV)又は式(V)で表される構造を有する置換基が更に好ましい。

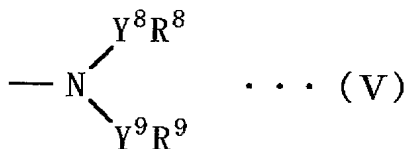
【化2】



【化3】



【化4】



[式(III)、式(IV)及び式(V)において、 $R^5 \sim R^9$ は、それぞれ独立に一価の置換基又はハロゲン元素を表し； $Y^5 \sim Y^9$ は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表し；Zは2価の基又は2価の元素を表す。]

【0030】

式(III)、式(IV)及び式(V)において、 $R^5 \sim R^9$ としては、式(I)における $R^1 \sim R^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。また、これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、幾つかが互いに異なる種類でもよい。式(III)の R^5 と R^6 とは、及び式(V)の R^8 と R^9 とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0031】

式(III)、式(IV)及び式(V)において、 $Y^5 \sim Y^9$ で表される基としては、式(I)における $Y^1 \sim Y^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び／又はセレンの元素を含む基である場合には、電解質の発火・引火の危険性が低減するため特に好ましい。これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、幾つかが互いに異なる種類でもよい。

【0032】

式(III)において、Zとしては、例えば、 CH_2 基、 CHR (Rは、アルキル基、アルコキシル基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、 NR 基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン

、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト及びニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、CHR基、NR基の他、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。特に、硫黄及び／又はセレンの元素を含む2価の基の場合には、電解質の発火・引火の危険性が低減するため好ましい。また、Zは、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。

【0033】

これら置換基としては、特に効果的に発火・引火の危険性を低減し得る点で、式(III)で表されるようなリンを含む置換基が特に好ましい。また、置換基が式(IV)で表されるような硫黄を含む置換基である場合には、電解質の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

【0034】

式(II)において、 R^4 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、ホスファゼン化合物が低粘度となる点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。ここで、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシ基が特に好ましい。これら一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられ、フッ素原子で置換された置換基としては、例えば、トリフルオロエトキシ基が挙げられる。

【0035】

式(I)～(V)における $\text{R}^1 \sim \text{R}^9$ 、 $\text{Y}^1 \sim \text{Y}^3$ 、 $\text{Y}^5 \sim \text{Y}^9$ 、Zを適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有するホスファゼン化合物が得られる。これらホスファゼン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0036】

上記式(II)のホスファゼン化合物の中でも、ポリマー電池の低温特性を向上させ、更に電解質の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、下記式(VI)で表されるホスファゼン化合物が好ましい。



(式中、nは3～13を表す。)

【0037】

式(VI)で表されるホスファゼン化合物は、室温(25℃)で低粘度の液体であり、且つ凝固点降下作用を有する。このため、式(VI)のホスファゼン化合物を電解質に添加することにより、電解質に優れた低温特性を付与することが可能となり、また、低内部抵抗及び高い導電率を有するポリマー電池を提供することが可能となる。このため、特に気温の低い地方や時期において、低温条件下で使用しても、長時間に渡って優れた放電特性を示すポリマー電池を提供することが可能となる。

【0038】

式(VI)において、nとしては、電解質に優れた低温特性を付与し得る点で、3～5が好ましく、3～4が更に好ましく、3が特に好ましい。nの値が小さい場合には沸点が低く、接炎時の着火防止特性を向上させることができる。一方、nの値が大きくなるにつれて、沸点が高くなるため、高温でも安定に使用することができる。上記性質を利用して目的とする性能を得るために、複数のホスファゼンを適時選択し、使用することも可能である。

【0039】

式(VI)におけるn値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性

、低温特性等を有するホスファゼン化合物が得られる。これらのホスファゼン化合物は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0 0 4 0】

式(VI)で表されるホスファゼン化合物の粘度としては、20mPa・s以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、10mPa・s以下が好ましく、5mPa・s以下がより好ましい。

【0 0 4 1】

上記式(II)のホスファゼン化合物の中でも、電解質の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、下記式(VII)で表されるホスファゼン化合物が好ましい。



(式中、 R^{10} は夫々独立して一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^{10} のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、 n は3～8を表す。但し、総ての R^{10} がフッ素であることはない。)

【0 0 4 2】

上記式(II)のホスファゼン化合物を含有すれば、電解質に優れた自己消火性又は難燃性を付与して電解質の安全性を向上させることができるが、式(VII)で表され、全 R^{10} のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基であるホスファゼン化合物を含有すれば、電解質により優れた安全性を付与することが可能となる。更に、式(VII)で表され、全 R^{10} のうち少なくとも1つがフッ素であるホスファゼン化合物を含有すれば、更に優れた安全性を付与することが可能となる。即ち、フッ素を含まないホスファゼン化合物に比べ、式(VII)で表され、全 R^{10} のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であるホスファゼン化合物は、電解質をより燃え難くする効果があり、電解質に対し更に優れた安全性を付与することができる。

【0 0 4 3】

式(VII)における一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、アシル基、アリール基及びカルボキシ基等が挙げられ、電解質の安全性の向上に特に優れる点で、アルコキシ基が好適である。ここで、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、ブトキシ基等の他、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられ、電解質の安全性の向上に優れる点で、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基が特に好ましい。

【0 0 4 4】

式(VII)において、 n としては、電解質に優れた安全性を付与し得る点で、3～5が好ましく、3～4が更に好ましい。

【0 0 4 5】

上記一価の置換基は、フッ素で置換されているのが好ましく、式(VII)の R^{10} が一つもフッ素でない場合は、少なくとも一つの一価の置換基はフッ素含む。

【0 0 4 6】

式(VII)のホスファゼン化合物におけるフッ素の含有量としては、3～70質量%が好ましく、7～45質量%がより好ましい。フッ素の含有量が3～70質量%であれば、電解質に「優れた安全性」を特に好適に付与することができる。

【0 0 4 7】

式(VII)のホスファゼン化合物は、前述のフッ素以外にも塩素、臭素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。但し、フッ素が最も好ましく、次いで塩素が好ましい。フッ素を含むものは、塩素を含むものに比べてポリマー電池のサイクル特性を向上させる効果が大きい傾向がある。

【0 0 4 8】

式(VII)における R^{10} 及び n 値を適宜選択することにより、より好適な安全性、粘度、混合に適する溶解性等を有するホスファゼン化合物が得られる。これらのホスファゼン化合物は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0049】

式(VII)のホスファゼン化合物の粘度としては、 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば特に制限はないが、導電性の向上及び低温特性の向上の観点からは、 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。

【0050】

上記式(II)のホスファゼン化合物の中でも、電解質の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、 25°C （室温）において固体であって、下記式(VIII)で表されるホスファゼン化合物も好ましい。



(式中、 R^{11} は夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～6を表す。)

【0051】

式(VIII)で表されるホスファゼン化合物は、気化しにくいので、ポリマー電池が非常に高温となっても電解質中に残存し、電解質を構成するポリマーの燃焼を抑制することができる。結果として、ポリマー電池の安全性を著しく改善することができる。また、式(VIII)のホスファゼン化合物は、電解質の長期安定性を向上させることができる。

【0052】

式(VIII)において、 R^{11} としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。ここで、一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が好適に挙げられ、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が好適に挙げられる。これらの中でも、上記非プロトン性有機溶媒に溶解させた際に、溶液の粘度上昇を抑制し得る点で、アルコキシ基が特に好ましい。なお、式(VIII)のホスファゼン化合物と非プロトン性有機溶媒との混合溶液の粘度が上昇するにつれ、ポリマー及び支持塩からなるドライゲルへの混合溶液の浸透性が悪化するため、混合溶液の粘度は低い程好ましい。上記アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基（ i -プロポキシ基、 n -プロポキシ基）、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基（ i -プロポキシ基、 n -プロポキシ基）、フェノキシ基、トリフルオロエトキシ基等が更に好ましい。上記一価の置換基は、前述のハロゲン元素を含むのが好ましい。式(VIII)において、 n としては、3又は4が特に好ましい。

【0053】

式(VIII)のホスファゼン化合物としては、式(VIII)において R^{11} がメトキシ基であって n が3である構造、式(VIII)において R^{11} がメトキシ基及びフェノキシ基の少なくとも何れかであって n が4である構造、式(VIII)において R^{11} がエトキシ基であって n が4である構造、式(VIII)において R^{11} が i -プロポキシ基であって n が3又は4である構造、式(VIII)において R^{11} が n -プロポキシ基であって n が4である構造、式(VIII)において R^{11} がトリフルオロエトキシ基であって n が3又は4である構造、式(VIII)において R^{11} がフェノキシ基であって n が3又は4である構造が、非プロトン性有機溶媒との混合溶液の粘度上昇を抑制し得る点で、特に好ましい。

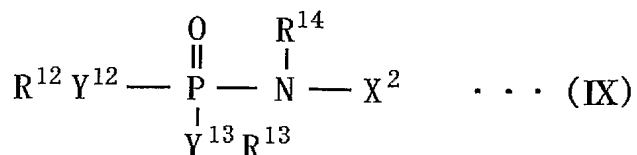
【0054】

式(VIII)における各置換基及び n 値を適宜選択することにより、非プロトン性有機溶媒とホスファゼン化合物との混合溶液の粘度等の調整が可能となる。これらのホスファゼン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

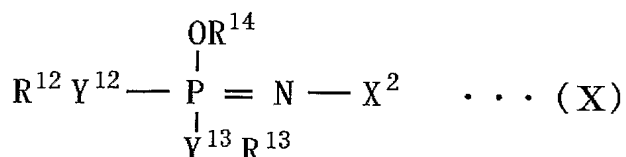
【0055】

上記ホスファゼン化合物の異性体として、具体的には、下記式(IX)で表される化合物が挙げられる。なお、式(IX)の化合物は、下記式(X)で表されるホスファゼン化合物の異性体である。

【化5】



【化6】



[式(IX)及び(X)において、 R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} は、夫々独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X^2 は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群より選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^{12} 及び Y^{13} は、夫々独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す。]

【0056】

式(IX)における R^{12} 、 R^{13} 及び R^{14} としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はなく、上述した式(I)における $R^1 \sim R^3$ で述べたのと同様の置換基及びハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。また、式(IX)において、 Y^{12} 及び Y^{13} で表される2価の連結基又は2価の元素としては、式(I)における $Y^1 \sim Y^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等がいずれも好適に挙げられる。更に、式(IX)において、 X^2 で表される置換基としては、式(I)における X^1 で述べたのと同様の置換基がいずれも好適に挙げられる。

【0057】

式(IX)で表され、式(X)で表されるホスファゼン化合物の異性体は、電解質に添加されると、電解質に極めて優れた低温特性を発現させることができ、更に電解質の耐劣化性及び安全性を向上させることができる。

【0058】

式(IX)で表される異性体は、式(X)で表されるホスファゼン化合物の異性体であり、例えば、式(X)で表されるホスファゼン化合物を生成させる際の真空度及び／又は温度を調節することで製造できる。また、該ホスファゼン化合物の異性体の含有量(体積%)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)又は高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定できる。

【0059】

上記リン酸エステルとして、具体的には、トリフェニルホスフェート等のアルキルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(フルオロエチル)ホスフェート、トリス(トリフルオロネオペンチル)ホスフェート、アルコキシホスフェート及びこれらの誘導体等が挙げられる。

【0060】

本発明のポリマー電池用電解質において、上記分子中にリン及び／又は窒素を含む化合物の電解質中での含有量は、電解質の安全性を向上させる観点から、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上が更に好ましく、2.5質量%以上がより一層好ましい。

【0061】

本発明のポリマー電池用電解質の作製方法としては、特に制限はないが、例えば、上記ポリマー及び支持塩を、質量比(ポリマー/支持塩)9/1の割合で混合し、揮発性溶媒を添

加して均一に混合し、80℃程度で均一溶解させ、真空で40℃程度に加熱し、揮発性溶媒を揮発させ、乾燥した後、非プロトン性有機溶媒とリン及び／又は窒素含有化合物との混合溶液を含浸・膨潤させて電解質を得る方法等が挙げられる。揮発性溶媒としては、アセトニトリル、アルコール類等が挙げられ、溶解性等に優れる点で、アセトニトリル等が好ましい。

【0062】

本発明のポリマー電池用電解質の形態としては、ポリマーと支持塩を含むドライゲルに、非プロトン性有機溶媒と分子中にリン及び／又は窒素を含む化合物との混合溶液を含浸・膨潤させてなるゲル電解質、より詳しくは、ポリマーと支持塩を含むドライゲルに対して、少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒と該非プロトン性有機溶媒のそれぞれと沸点の差が25℃以下で且つ分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物のそれぞれとの混合溶液を含浸・膨潤させてなるゲル電解質が好ましい。また、本発明のポリマー電池用電解質の形状としては、特に制限はないが、ポリマー電池の薄型化等の点で、シート状等が好ましい。

【0063】

<ポリマー電池>

次に、本発明のポリマー電池を詳細に説明する。本発明のポリマー電池は、上述のポリマー電池用電解質と、正極と、負極とを備え、必要に応じてポリマー電池の技術分野で通常使用されている他の部材を備える。

【0064】

本発明のポリマー電池の正極活物質としては、特に制限はなく、公知の正極活物質から適宜選択して使用できる。該正極活物質として、具体的には、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MnO_3 等の金属酸化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 及び $LiFePO_4$ 等のリチウム含有複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、 Fe 、 Mn 、 Co 及び Ni からなる群から選択される2種又は3種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $LiFe_xCo_yNi_{(1-x-y)}O_2$ （式中、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 < x + y \leq 1$ ）、あるいは $LiMn_xFe_yO_{2-x-y}$ 等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には電解液の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これら正極活物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0065】

本発明のポリマー電池の負極活物質としては、リチウム金属自体、リチウムと Al 、 In 、 Pb 又は Zn 等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で、黒鉛等の炭素材料が好ましく、黒鉛が特に好ましい。ここで、黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロビーズ(MCMB)等、広くは易黒鉛化カーボンや難黒鉛化カーボンが挙げられる。これら負極活物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0066】

上記正極及び負極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等が挙げられる。これらの添加剤は、従来と同様の配合割合で用いることができ、具体的には、活物質：結着剤：導電剤の質量比が94：3：3であるのが好ましい。

【0067】

また、上記正極及び負極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0068】

本発明のポリマー電池に使用する他の部材としては、通常ポリマー電池に使用されている公知の各部材を好適に用いることができる。

【0069】

以上に説明した本発明のポリマー電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。スパイラル構造の場合、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、負極（シート状）を重ね合わせて巻き上げる等によりポリマー電池を作製することができる。

【0070】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0071】

（実施例1）

＜混合溶液の調製＞

エチレンカーボネート（EC、沸点238℃）50体積％、ジエチルカーボネート（DEC、沸点127℃）40体積％、添加剤A〔式(II)において、 n が3であって、6つの R^4 のうち3つがメトキシ基（ CH_3O- ）、3つがフッ素である環状ホスファゼン化合物、25℃における粘度：3.9mPa・s、沸点230℃〕5体積％及び添加剤B〔式(II)において、 n が3であって、6つの R^4 のうち1つがエトキシ基（ CH_3CH_2O- ）、5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物、25℃における粘度：1.2mPa・s、沸点125℃〕5体積％からなる混合溶液を調製した。

【0072】

＜ポリマー電池用電解質の作製＞

次に、ポリエチレンオキシド〔アルドリッチ製、 $M_w=500$ 万～600万〕3.6g及びLiPF₆（支持塩）0.4gを混合し、アセトニトリル（揮発性溶媒）10mLを添加して均一に混合し、80℃で均一溶解させ、ポリエチレンオキシドゾル（ポリエチレンオキシドとLiPF₆を含む）を得た。該ゾルを真空で40℃に加熱し、アセトニトリルを揮発させ、乾燥させた。その後、上記混合溶液1mLを含浸させ、膨潤させてゲル状のポリマー電池用電解質を得た。また、得られたポリマー電池用電解質の安全性を下記の方法で評価した。結果を表1に示す。

【0073】

（1）電解質の安全性

UL（アンダーライティングラボラトリー）規格のUL94HB法をアレンジした方法で、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動からポリマー電池用電解質の安全性を評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、上記ポリマー電池用電解質からなる127mm×12.7mmの試験片を作製して行った。ここで、試験炎が試験片に着火しない場合（燃焼長：0mm）を「不燃性」、着火した炎が25mmラインまで到達せず且つ落下物にも着火が認められない場合を「難燃性」、着火した炎が25～100mmラインで消火し且つ落下物にも着火が認められない場合を「自己消火性」、着火した炎が100mmラインを超えた場合を「燃焼性」と評価した。

【0074】

＜ポリマー電池の作製＞

LiMn₂O₄（正極活物質）94質量部に対して、アセチレンブラック（導電剤）3質量部と、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）3質量部とを添加し、有機溶媒（酢酸エチルとエタノールとの50/50質量％混合溶媒）で混練した後、該混練物を厚さ25μmのアルミニウム箔（集電体）にドクターブレードで塗工し、更に熱風乾燥（100～120℃）して、厚さ80μmの正極シートを作製した。また、負極には厚さ150μmの黒鉛製のシートを使用した。

【0075】

次に、上記ポリマー電池用電解質の作製と同様にしてポリエチレンオキシドゾルを調製し、該ゾルをポリエチレン製セパレーターの両面にドクターブレードを用いて厚さが150 μm となるように塗布した後、アセトニトリルを蒸発させ、ポリエチレンオキシド-リチウムゲル電解質（ドライゲル）を作製した。これを上記正極シート及び負極（黒鉛製シート）間に挟み込んで巻き上げ、更に上記混合溶液を含浸・膨潤させて単三型ポリマー電池を作製した。該電池の正極長さは約260mmである。得られたポリマー電池に対して、下記の方法で釘刺し試験及び過充電試験を行った。結果を表1に示す。

【0076】**(2) 釘刺し試験**

供試電池を完全に充電した後、直径5mmの釘を電池のほぼ中央部で且つ電極面に対して垂直方向に貫通させ24時間放置し、放置中に電池が発火するか否かを観察した。

【0077】**(3) 過充電試験**

1Cの電流値（1時間で満充電に至る電流値）で、定格容量の250%まで供試電池を過充電し、電池が発火するか否かを観察した。但し、供試電池に安全回路は付属していない。

【0078】**(実施例2～9及び比較例1～6)**

表1又は表2に示す配合の混合溶液を作製し、該混合溶液を用いて実施例1と同様にポリマー電池用電解質を作製した。得られたポリマー電池用電解質の安全性を実施例1と同様にして評価した。また、該混合溶液を用いて実施例1と同様にポリマー電池を作製し、該電池に対して釘刺し試験及び過充電試験を実施した。結果を表1及び表2に示す。

【0079】

なお、表1及び表2中、PCはプロピレンカーボネート（沸点242℃）を、DMCはジメチルカーボネート（沸点90℃）を、EMCはエチルメチルカーボネート（沸点108℃）を、MFはメチルフォルメート（沸点32℃）を示す。

【0080】

また、添加剤Cは、式(II)において、 n が4であって、8つの R^4 の総てがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：0.8mPa・s、沸点86℃）であり；添加剤Dは、式(II)において、 n が3であって、6つの R^4 の総てがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：0.8mPa・s、沸点51℃）であり；添加剤Eは、式(II)において、 n が3であって、6つの R^4 のうち1つがメトキシ基（ $\text{CH}_3\text{O}-$ ）、5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：1.8mPa・s、沸点110℃）であり；添加剤Fは、式(II)において、 n が3であって、6つの R^4 のうち3つがエトキシ基（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$ ）、3つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：4.0mPa・s、沸点300℃超）であり；添加剤Gは、式(II)において、 n が3であって、6つの R^4 のうち1つがイソプロポキシ基（ $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-$ ）、5つがフッ素である環状ホスファゼン化合物（25℃における粘度：1.1mPa・s、沸点137℃）である。

【0081】

【表 1】

	非フロン性有機溶媒			添加剤		電解質の 安全性	電池釘刺 し試験	電池過充 電試験
	溶媒種	配合量 (体積%)	沸点 (°C)	添加剤種	配合量 (体積%)			
実施例1	EC	50	238	添加剤A	5	不燃性	発火なし	発火なし
	DEC	40	127	添加剤B	5			
実施例2	EC	20	238	添加剤A	5	不燃性	発火なし	発火なし
	DMC	70	90	添加剤C	5			
実施例3	PC	20	242	添加剤A	5	不燃性	発火なし	発火なし
	DMC	70	90	添加剤C	5			
実施例4	EC	30	238	添加剤A	3	不燃性	発火なし	発火なし
	DEC	55	127	添加剤B	7			
		—		添加剤F	5			
					>300			
実施例5	EC	30	238	添加剤A	3	不燃性	発火なし	発火なし
	DMC	60	90	添加剤C	5			
		—		添加剤F	2			
					>300			
実施例6	PC	40	242	添加剤A	3	不燃性	発火なし	発火なし
	DMC	50	90	添加剤C	5			
		—		添加剤F	2			
					>300			
実施例7	EC	20	238	添加剤A	5	不燃性	発火なし	発火なし
	EMC	70	108	添加剤C	5			
実施例8	EC	15	238	添加剤A	5	不燃性	発火なし	発火なし
	EMC	75	108	添加剤B	5			
実施例9	EC	40	238	添加剤A	5	不燃性	発火なし	発火なし
	MF	50	32	添加剤D	5			

【0082】

【表 2】

	非プロトン性有機溶媒			添加剤			電解質の 安全性	電池釘刺 し試験	電池過充 電試験
	溶媒種	配合量 (体積%)	沸点 (°C)	添加剤種	配合量 (体積%)	沸点 (°C)			
比較例1	EC	50	238		—		燃焼性	発火	発火
	DEC	50	127		—				
比較例2	EC	25	238		—		燃焼性	発火	発火
	DMC	75	90		—				
比較例3	EC	30	238		—		難燃性	発火	発火
	DEC	65	127	添加剤E	5	110			
比較例4	EC	30	238		—		自己 消火性	発火	発火
	DEC	65	127		—				
比較例5	EC	50	238	添加剤F	5	>300	不燃性	発火なし	発火
	DEC	40	127	添加剤G	10	137			
比較例6	EC	50	238	添加剤A	5	230	難燃性	発火	発火
	MF	40	32		—				
		—		添加剤G	5	137			

【0083】

非プロトン性有機溶媒のそれぞれに対して、沸点が近いホスファゼン化合物をそれぞれ添加してなる混合溶液を用いた実施例のポリマー電池用電解質は安全性が高く、また、該電解質を用いた実施例のポリマー電池は、釘刺し試験及び過充電試験のいずれにおいても発火せず、非常時においても安全性が高いことが確認された。

【0084】

一方、リン及び／又は窒素含有化合物を含まない混合溶液を用いた比較例1及び2のポリマー電池は、釘刺し試験及び過充電試験で発火した。また、DECと沸点が近いホスフ

アゼン化合物を含むものの、ECと沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物を含まない混合溶液を用いた比較例3のポリマー電池、ECと沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物を含まず、DECと沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物を含まず、EC及びDECのいずれとも沸点が近くないホスファゼン化合物を含む混合溶液を用いた比較例4のポリマー電池、並びにMFと沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物を含まず、ECと沸点に近いホスファゼン化合物を含み、更にEC及びMFのいずれとも沸点が近くないホスファゼン化合物を含む混合溶液を用いた比較例6のポリマー電池は、釘刺し試験及び過充電試験で発火した。更に、DECと沸点に近いホスファゼン化合物を含むものの、ECと沸点に近いリン及び／又は窒素含有化合物を含まない混合溶液を用いた比較例5のポリマー電池は、釘刺し試験で発火しなかったものの、過充電試験で発火した。

【0085】

以上の結果から、少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒と、各非プロトン性有機溶媒に対して沸点が近く且つ分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物のそれぞれとを含む混合溶液をポリマー電池用電解質に用いることで、電解質の安全性を向上させることができ、また、該電解質をポリマー電池に用いることで、該ポリマー電池の非常時における安全性を著しく改善できることが分かる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリマー電池の温度が異常に上昇した際に、電池内に残存する非プロトン性有機溶媒及び気化する等して電池外に漏洩する非プロトン性有機溶媒の発火・引火の危険性を低減したポリマー電池用電解質を提供する。

【解決手段】 少なくとも一種の非プロトン性有機溶媒とポリマーと支持塩とを含むポリマー電池用電解質において、更に、それぞれの前記非プロトン性有機溶媒に対して、該非プロトン性有機溶媒との沸点の差が25℃以下で且つ分子中にリン及び／又は窒素を有する化合物をそれぞれ含有することを特徴とするポリマー電池用電解質である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 3 2 0 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン